

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Lucija Kranjčec

Određivanje anionskih tenzida u komercijalnim sustavima koristeći senzor s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama

(Anionic surfactants determination in commercial systems using sensor with functionalized carbon nanotubes)

Završni rad

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: Dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2019.

SAŽETAK

Tenzidi su površinski aktivne tvari, tj. tvari koje smanjuju sile koje djeluju između dvije faze. Oni su glavni sastojci deterdženata, no također se rabe i kao omekšivači, emulgatori, sredstva za zaštitu od korozije, za dezinfekciju, u kozmetici i slično. Dijelev se na anionske, kationske, neionske i amfolitske. Anionski tenzidi su glavni sastojak sredstava za pranje. Dobivaju se hidrolizom ulja ili masti jakim lužinama. Sastoje se od hidrofobne i hidrofilne skupine. Za određivanje njihovih koncentracija, često se koriste potencijometrijske titracije.

Određivanje anionskih tenzida izvedeno je koristeći potencijometrijski senzor s ionskim parom izgrađenim od funkcionaliziranih višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica i tetrafenilborata (MWCNT-TPB) kao senzorskim materijalom. Kao titrans je korištena otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC), koncentracije $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dok su analiti bile vodene otopine različitih deterdženata. Korištena su 3 komercijalna proizvoda s različitim postotkom anionskih tenzida: <5%, 5-15% i 15-30%. Kao standardni dodatak, koristio se natrijev dodecilsulfat (NaDDS) koncentracije $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze.

Ključne riječi: anionski tenzidi, potencijometrijske titracije, deterdženti

ABSTRACT

Surfactants or surface active agents are substances that reduce forces between two phases. They are the main constituents of detergents, but they are also used as softeners, emulsifiers, corrosion protection agents, for disinfection, in cosmetics and others. They are divided into anionic, cationic, nonionic and amphoteric. Anionic surfactants are a major constituent of detergents. They are obtained by hydrolysis of oil or grease with strong alkalis. They consist of a hydrophobic and a hydrophilic group. Potentiometric titrations are often used to determine their concentrations.

Determination of anionic surfactants was performed using a potentiometric sensor with ion pair consisted of functionalized multiwalled carbon nanotubes and tetraphenylborate (MWCNT-TPB) as the sensing material. The cetylpyridinium chloride (CPC), at concentration of $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ was used as titrant, while the analytes were aqueous solutions of various detergents. Three commercial products with different percentage of anionic surfactants: <5%, 5-15% and 15-30%, were used. Sodium dodecyl sulfate (NaDDS) at concentration of $4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ was used as a standard additon. The results were compared with those obtained using two-phase titration.

Keywords: anionic surfactants, potentiometric titrations, detergents

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	TENZIDI	2
2.2.	ANIONIJSKI TENZIDI	3
2.3.	METODE ODREĐIVANJA ANIONIJSKIH TENZIDA	4
2.4.	POTENCIOMETRIJA	4
2.5.	IONIJSKO SELEKTIVNE ELEKTRODE	5
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	6
3.1.	REAGENSI I MATERIJALI	6
3.2.	PRIBOR I APARATURA	6
3.3.	POSTUPAK I UVJETI TITRACIJE	7
4.	REZULTATI I RASPRAVA	8
4.1.	TITRACIJA OTOPINE NaDDS	8
4.2.	TITRACIJA OTOPINE TEKUĆEG DETERDŽENTA ZA RUČNO PRANJE POSUĐA	9
4.2.1.	IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONIJSKOG TENZIDA U TEKUĆEM DETERDŽENTU ZA RUČNO PRANJE POSUĐA	11
4.3.	TITRACIJA OTOPINE TEKUĆEG DETERDŽENTA ZA PRANJE ODJEĆE	12
4.3.1.	IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONIJSKOG TENZIDA U TEKUĆEM DETERDŽENTU ZA PRANJE ODJEĆE	13
4.4.	TITRACIJA OTOPINE UNIVERZALNOG TEKUĆEG SREDSTVA ZA ČIŠĆENJE	14
4.4.1.	IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONIJSKOG TENZIDA U UNIVERZALNOM TEKUĆEM SREDSTVU ZA ČIŠĆENJE	16
4.5.	USPOREDBA REZULTATA	16
5.	ZAKLJUČAK	18
6.	LITERATURA	19

1. UVOD

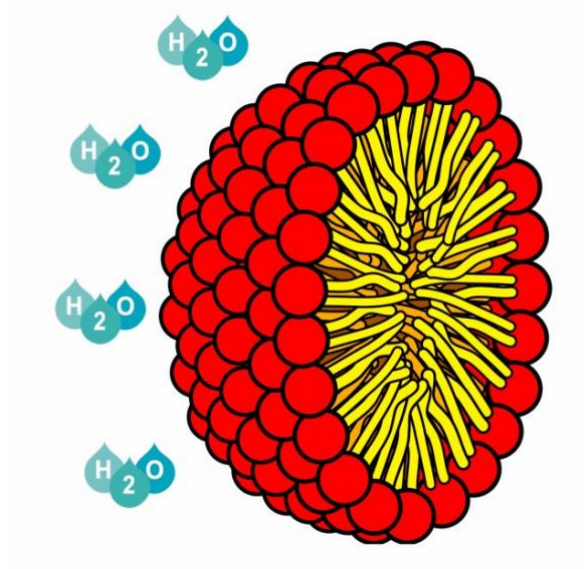
Cilj ovog rada je odrediti postotak anionskih tenzida u različitim komercijalnim proizvodima: u tekućem deterdžentu za ručno pranje posuda, u tekućem deterdžentu za pranje odjeće i u univerzalnom sredstvu za čišćenje. Anionski tenzidi su najčešći spojevi koji se nalaze u sastavu deterdženata i zaslužni su za njihovo najvažnije svojstvo: čišćenje. Razna fizikalna i kemijska svojstva anionskih tenzida osiguravaju im široku komercijalnu proizvodnju.

U ovom završnom radu, postupak određivanja postotka anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima podrazumijeva potencijometrijsku titraciju, pri čemu će se točnost određivanja provjeriti metodom standardnog dodatka i usporedbom s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. TENZIDI

Tenzidi su površinski aktivne tvari čija je najpoznatija upotreba u deterdžentima i ostalim proizvodima za čišćenje. Oni su skupina kemijskih spojeva koji se sastoje od dva dijela: polarni dio – glava, koji je topiv u vodi i nepolarni, ugljikovodični dio – rep, netopiv u vodi. Raspršivanjem u vodi, kada su u malim koncentracijama, oni postoje kao monomeri. Međutim, kada su u većim koncentracijama, tada postoje kao micelle te tako smanjuju slobodnu energiju sustava. Granična koncentracija na kojoj se to događa je poznata kao kritična micelarna koncentracija (CMC) [1]. Sposobnost formiranja micela čini ih glavnim sastojcima deterdženata. Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da je hidrofilni dio okrenuti prema vodi, a hidrofobni dio uvijek je okrenuti prema unutrašnjosti molekule. Polarni, hidrofilni dio micelle, sastoji se od nabijenih iona ili skupina, a nepolarni, hidrofobni dio od ugljikovodičnih lanaca koji su netopivi u vodi. Zbog načina na koji se micelle „pakiraju“ (slika 1), okružuju nečistoću i tako je otklanjaju [2]. Površinski aktivne tvari se adsorbiraju na različitim površinama u procesu smanjenja površinske napetosti između različitih medija.



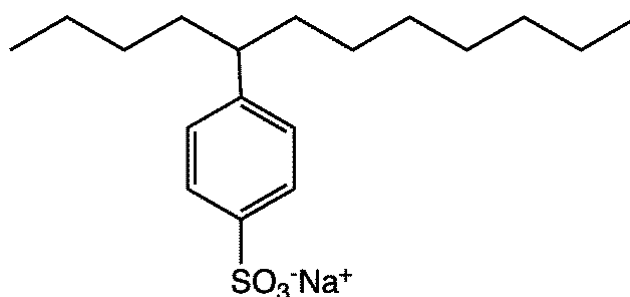
Slika 1. Način formiranja micela [3]

Tenzidi se mogu pojaviti u praškastom obliku, kao tekućine, gel-kapsule, tablete, sapuni, pjene, a sam tip definira njegovu proizvodnju. Tenzidi se dijele na anionske, kationske, neionske i amfolitske, ovisno o naboju hidrofilne skupine, zbog koje imaju svojstvena kemijska svojstva i primjenu [4].

Najpoznatija vrsta kationskih tenzida su kvaterne amonijeve soli. U vodenoj otopini ioniziraju dajući pozitivno nabijene površinski aktivne ione. Molekule se sastoje od ugljikovodičnog lanca i, na lanac spojenog, pozitivno nabijenog dušika. Koriste se u omekšivačima kose i tkanina, ali i kao antibakterijska sredstva. Neionski tenzidi ne disociraju u vodi pa njihova topivost ovisi o funkcionalnim skupinama s jakim afinitetom prema vodi, unutar njihove strukture. Hidrofobni dio im je alkilirani fenolni derivat, masna kiselina ili alkohol dugog lanca, dok je hidrofilni dio lanac etilen oksida. Koriste se kao emulgatori te u raznim biotehnološkim procesima. Ponašanje amfolitskih tenzida ovisi o pH, a najviše se koriste u tekstilnoj industriji te u dezodoransima [1].

2.2. ANIONI SKI TENZIDI

Anionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodi disociraju na negativne površinski aktivne ione. Povijesno su najstarija vrsta površinski aktivnih tvari [1]. Hidrofobni dio molekule obično je ugljikovodični lanac različite dužine, alkilfenil eter ili alkilbenzen, a hidrofilni dio čine soli sulfonske kiseline, alkoholni sulfati, alkilbenzen sulfonati, esteri fosforne kiseline i soli karboksilne kiseline. Anionski tenzidi najbolje djeluju za uklanjanje prljavštine, gline i masnoće [5]. Anionska površinski aktivna sredstva imaju tendenciju stvaranja više pjene od ostalih klasa tenzida. Poznati su linearni alkilbenzensulfonati (LAS) i razgranati alkilbenzensulfonati (ABS). Jedan od najčešće korištenih predstavnika anionskih tenzida je natrijev dodecilbenzensulfonat (NaDBS), prikazan na slici 2.



Slika 2. Natrijev dodecilbenzensulfonat [6]

Anionski tenzidi se, osim kao deterdženti, koriste u raznim biotehnološkim procesima, kao i u kozmetici. Također se koriste u farmaciji za povećanje učinkovitosti aktivnih sastojaka lijekova te za uklanjanje petrokemijskih proizvoda iz onečišćenog tla.

2.3. METODE ODREĐIVANJA ANIONIJSKIH TENZIDA

Anionski tenzidi se određuju različitim metodama kao što su: titracijske, kromatografske, spektrofotometrijske i analiza injektiranjem u protok (eng. *Flow injection analysis*, FIA). Najčešće se koriste titracijske metode - vizualne titracije, kod kojih se za određivanje točke ekvivalencije koristi indikator i potencimetrijske titracije, kod kojih se za određivanje točke ekvivalencije koristi senzor. Titracija u dvije faze je standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima.

Vrlo često koriste se i spektrofotometrijske metode. Za određivanje anionskih tenzida, koristi se spektrofotometrija u vidljivom i ultraljubičastom području. MBAS – metoda (eng. *Methylene Blue Active Substances*) služi kao standardna metoda za određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama. Metoda je brza i jednostavna i kao kationska boja se koristi metilensko plavilo (MB).

2.4. POTENCIOMETRIJA

Potencimetrija je elektroanalitička metoda kojom se mjeri razlika potencijala između dvije elektrode: referentne kod koje je potencijal stalan i poznat i indikatorske kod koje potencijal ovisi o koncentraciji iona u ćeliji, uz određene uvjete. Kroz ćeliju ne teče struja, tj. struja koja teče ćelijom je jako mala, tako da ne utječe na stanje ravnoteže na elektrodama. Univerzalna referentna elektroda je standardna vodikova elektroda i prema njoj se dobivaju potencijali ostalih referentnih elektroda. Kao referentne elektrode najčešće se koriste srebro/srebrov klorid elektroda i kalomelova elektroda [2].

Potencijal indikatorske elektrode određen je Nernstovim zakonom (jednadžba 1) te on vrijedi samo pri idealnim uvjetima:

$$E = E^0 + \frac{2.303 \cdot RT}{nF} \cdot \log a \quad (1)$$

gdje je:

E = izmjereni potencijal

E^0 = standardni elektrodni potencijal

R = plinska konstanta, 8.314 J/Kmol

T = temperatura izražena u kelvinima

n = naboj iona

F = Faradayeva konstanta, 96500 C

a = aktivitet analita.

U Nernstovom izrazu, umjesto koncentracije koristi se aktivitet. Aktivitet je mjerilo međusobne interakcije molekula unutar neidealnog sustava. Predstavlja efektivnu koncentraciju iona i ta koncentracija je manja od stvarne koncentracije. Efektivna koncentracija iona smanjuje se povećanjem koncentracije čestica i naboja iona. Koeficijent aktiviteta pokazuje vezu između koncentracije i aktiviteta (jednadžba 2):

$$a = c \cdot f \quad (2)$$

pri čemu je:

a = aktivitet

c = molarna koncentracija

f = koeficijent aktiviteta.

Ioni tenzida stvaraju ionske asocijate, koji su obično netopivi u vodi, s ionima različitog naboja, što je prikazano jednadžbom 3:



gdje je:

Cat^{+} = kationski tenzid

An^{-} = anionski tenzid

$CatAn$ = ionski asocijat.

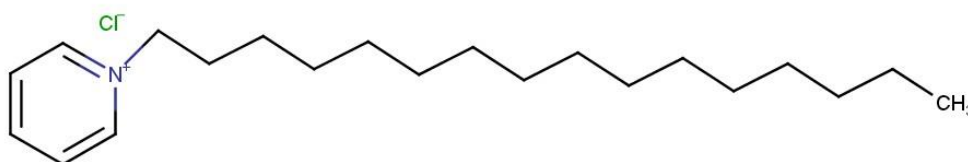
2.5. IONSKO SELEKTIVNE ELEKTRODE

Ionsko-selektivne elektrode (ISE) su elektrokemijski senzori za potenciometrijsko određivanje analita. Potencijal takvih elektroda ovisi o logaritmu aktiviteta iona na kojeg je elektroda selektivna. Koriste se za određivanje završne točke kod potenciometrijskih titracija. Mjerenje pomoću ionsko-selektivne elektrode izvodi se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od dva galvanska polučlanka – od referentne elektrode i ionsko-selektivne elektrode. Prednosti ionsko-selektivnih elektroda su jednostavnost za uporabu i relativno niska cijena [7].

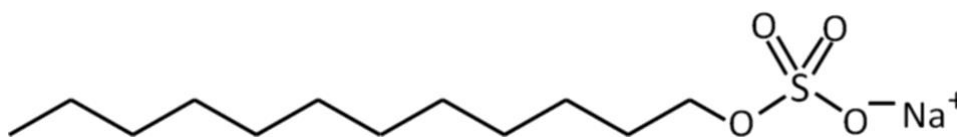
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. REAGENSI I MATERIJALI

U eksperimentu, kao titrans je upotrebljavana otopina cetilpiridinijeva klorida (CPC, Merck, Njemačka) prikazanog na slici 3., koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Otopina natrijeva dodecilsulfata (NaDDS, Fluka, Švicarska), prikazanog na slici 4., koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ je korištena kao standardni dodatak kojim se provjeravala točnost. U eksperimentu su se upotrebljavala tri komercijalna proizvoda: tekući deterdžent za ručno pranje posuđa, tekući deterdžent za pranje odjeće i univerzalno tekuće sredstvo za čišćenje. Svaki proizvod ima deklarirani postotak anionskih tenzida: <5%, 5-15% i 15-30% te se pomoću eksperimenta odredilo koliki je točni postotak anionskih tenzida.



Slika 3. CPC, $C_{21}H_{38}ClN$, $M_r = 358,0$ [8].



Slika 4. NaDDS, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, $M_r = 288.372$ [9].

3.2. PRIBOR I APARATURA

Uređaj za izvođenje potencijometrijskih titracija je 794 Basic Titrino, automatski univerzalni titrator. Uz uređaj su se koristile izmjenjiva jedinica za doziranje (806 Exchange unit) i magnetna miješalica. Sva mjerenja su upravljana programom Tiamo 1.1.. Aparatura korištena u eksperimentu (slika 5) je proizvodnje Metrohm, Švicarska.



Slika 5. 794 Basic Titrino, aparatura za titraciju

Kao referentna elektroda, upotrebljavala se srebro/srebrov (I) klorid elektroda (Ag/AgCl), a unutrašnji elektrolit referentne elektrode je KCl . Kao indikatorska elektroda, upotrebljavala se elektroda s čvrstim kontaktom građena od plastificiranog dijela unutar kojeg se nalazi spektrografski grafitni štapić promjera 6 mm. Na grafitni sloj je nakon poliranja nanesen sloj grafenske paste. Plastificirana PVC membrana ionsko selektivne elektrode koja sadrži višestjenčane ugljikove nanocjevčice kovalentno modificirane s kvaternim amonijevim kationom i tetrafenilborat (MWCNT-TPB) kao ionski par nanescena je preko grafenskog sloja.

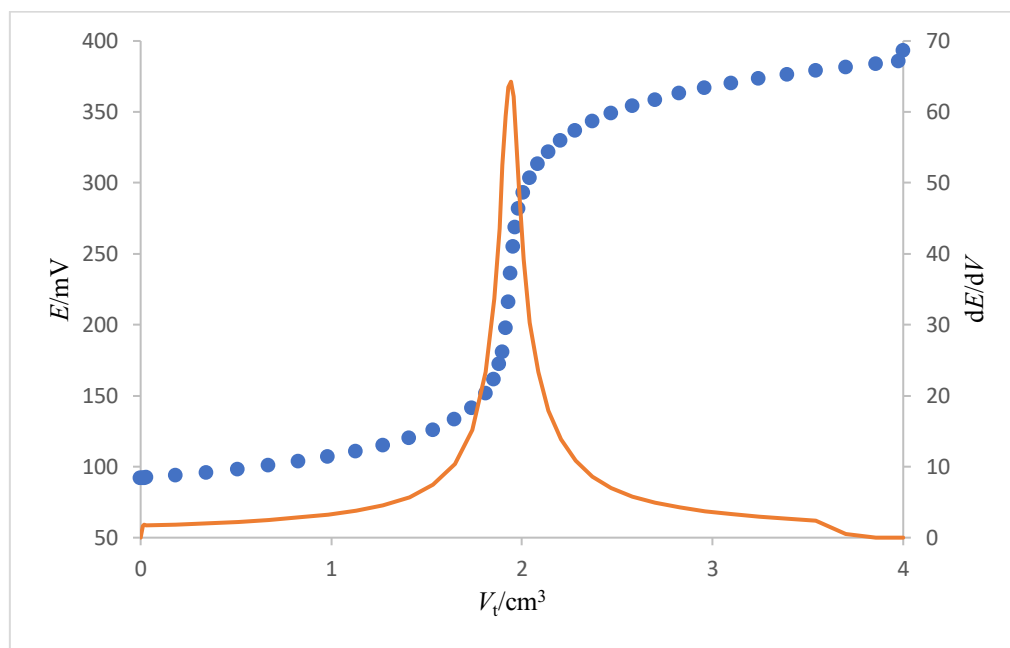
3.3. POSTUPAK I UVJETI TITRACIJE

Sva mjerenja su provedena na sobnoj temperaturi uz miješanje magnetskom miješalicom. pH otopine analita se podešavao na 3, uz pomoć HCl -a, koncentracije $c = 1 \text{ mol/dm}^3$. Krajnji volumen otopina je $V = 25 \text{ cm}^3$, a za svaki deterđžent se radilo po 5 mjerenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. TITRACIJA OTOPINE NaDDS

Otopina CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ korištena je kao titrans, a kao uzorak se koristila otopina NaDDS, koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Volumen uzorka je 25 cm^3 : dodano je 2 cm^3 NaDDS i 23 cm^3 vode. pH otopine je 3. Rezultati su prikazani na slici 6 pomoću titracijske i derivacijske krivulje. Titracijska krivulja je konstruirana kao ovisnost elektrodnog potencijala o volumenu titransa, a derivacijska kao ovisnost prve derivacije potencijala o volumenu titransa pomoću programa *Microsoft Office Excel 2003*.



Slika. 6. Titracijska (●) i derivacijska krivulja (—) dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine NaDDS-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$)

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 1. Sva mjerenja su ponovljena 5 puta. Iz derivacijske krivulje izračunao se utrošak titransa u završnoj točki. Uzimala se srednja vrijednost, što je ukupan zbroj vrijednosti svih mjerenja podijeljen s brojem mjerenja, a računa se prema jednadžbi 4:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n} \quad (4).$$

Standardno odstupanje je mjerilo preciznost, a računa se prema jednadžbi 5:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5).$$

Relativno standardno odstupanje (RSD) je omjer standardnog odstupanja i srednje vrijednosti i računa se prema jednadžbi 6:

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \quad (6).$$

RSD se može računati i u postotcima i onda postaje koeficijent varijacije, prikazano jednadžbom 7:

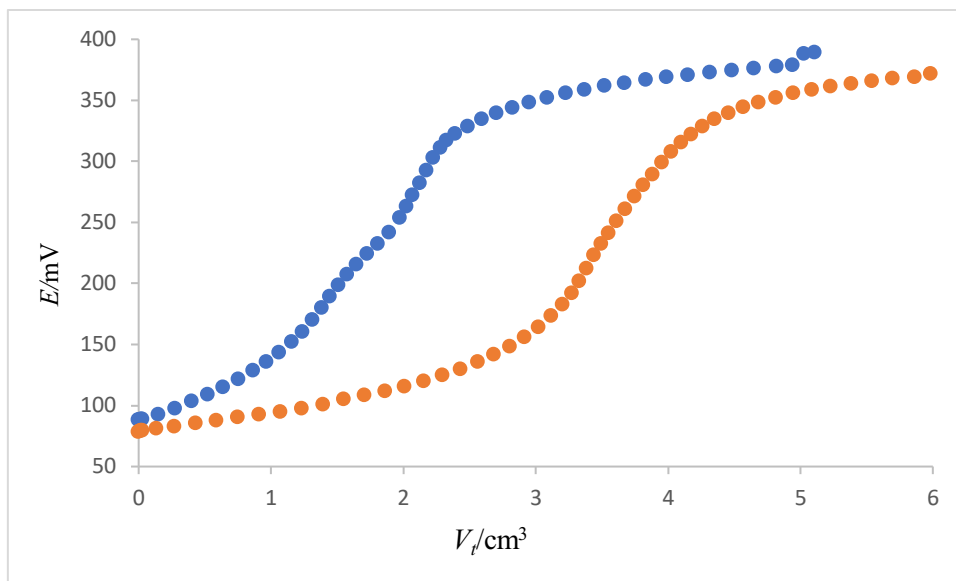
$$CV (\%) = RSD \cdot 100\% = \left(\frac{S}{\bar{x}}\right) \cdot 100\% \quad (7).$$

Tablica.1. Vrijednosti dobivene potenciometrijskom titracijom otopine NaDDS-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

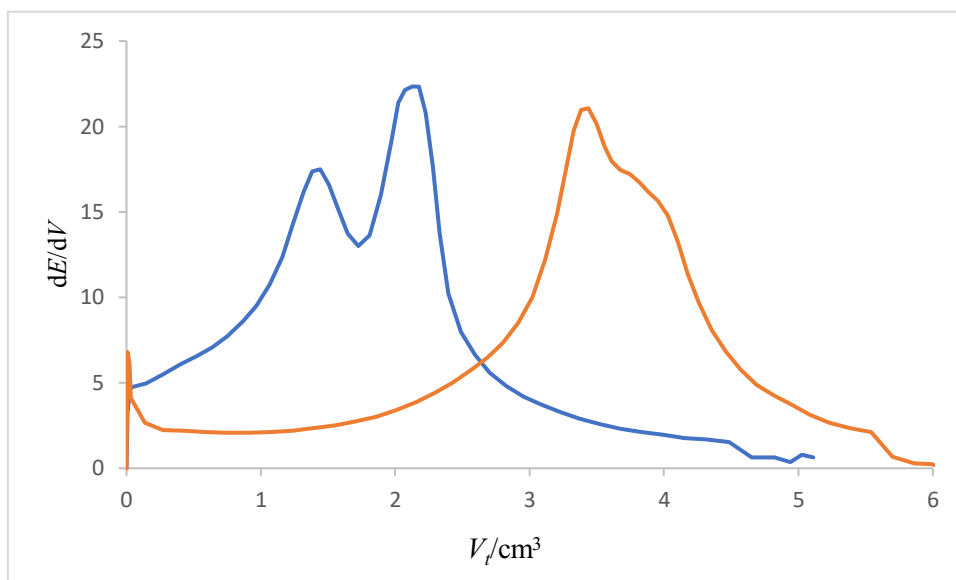
CPC		
V (EP)/cm ³		1,9479 ± 0,0039
E (EP)/mV		228,5 ± 11,0
ΔE (EP)/mV		251,9
ΔE/ΔV (EP)		65,2 ± 1,2
Točnost/%		97,4
Preciznost	SD	0,1530
	RSD	0,0016
	CV	0,1571

4.2. TITRACIJA OTOPINE TEKUĆEG DETERDŽENTA ZA RUČNO PRANJE POSUĐA

Titriralo se 5 cm³ otopine tekućeg deterdženta za ručno pranje posuđa, masene koncentracije $\gamma = 5 \text{ g/dm}^3$ s otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Volumen dodane vode iznosio je $V = 20 \text{ cm}^3$. Nakon toga titrirao se isti volumen deterdženta uz dodatak NaDDS-a, $V = 2 \text{ cm}^3$, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Volumen dodane vode bio je $V = 18 \text{ cm}^3$. Rezultati su prikazani na slikama 7 i 8 pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja.



Slika 7. Titracijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine tekućeg deterdženta za ručno pranje posuđa otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (● deterdžent, ● deterdžent + 2 cm^3 NaDDS)



Slika 8. Derivacijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine tekućeg deterdženta za ručno pranje posuđa otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (— deterdžent, — deterdžent + 2 cm^3 NaDDS)

4.2.1. IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONSKOG TENZIDA U TEKUĆEM DETERDŽENTU ZA RUČNO PRANJE POSUĐA

$$V_1 = 5 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 1,4059 \text{ cm}^3$$

$$c_2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$c_1 = ?$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = 1,1245 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Dobiveni utrošak za 2 cm^3 NaDDS dodano:

$$3,3883 \text{ cm}^3 - 1,4059 \text{ cm}^3 = 1,9824 \text{ cm}^3$$

Nađeno za dobiveni utrošak:

$$0,0019824 \text{ dm}^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 7,9296 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Iskorištenje:

$$\eta = \text{nađeno/dodano} \cdot 100\% = 7,9296 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 100\% = 99,12\%$$

% anionskih tenzida (AS) u tekućem deterdžentu za ručno pranje posuđa:

$$M(\text{NaDBS}) = 348,48 \text{ g/mol}$$

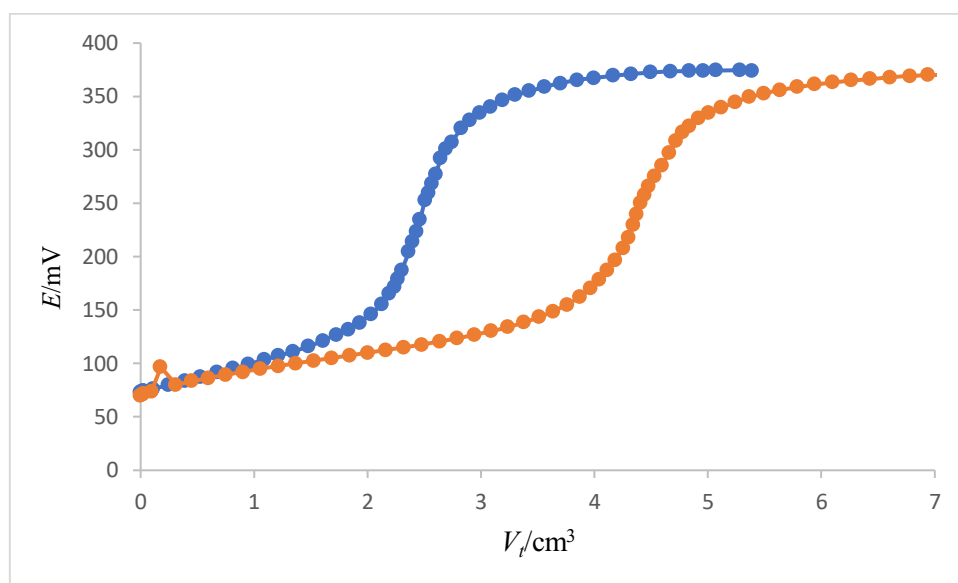
Molarna masa NaDBS-a dogovorno se koristi pri određivanju anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima s obzirom da je NaDBS jedan od najzastupljenijih anionskih tenzida.

$$\gamma = c \cdot M = 1,1245 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \cdot 348,48 \text{ g/mol} = 0,3919 \text{ g/dm}^3$$

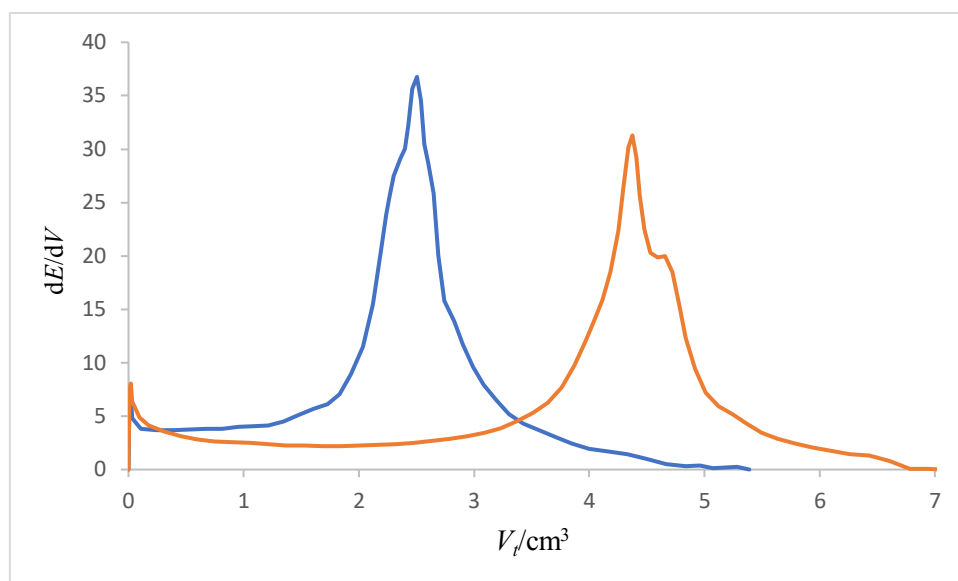
$$\% \text{AS} = \gamma_1 / \gamma_2 \cdot 100\% = 0,3919 \text{ g/dm}^3 / 5 \text{ g/dm}^3 \cdot 100\% = 7,84\%$$

4.3. TITRACIJA OTOPINE TEKUĆEG DETERDŽENTA ZA PRANJE ODJEĆE

Titralo se 5 cm³ otopine tekućeg deterdženta za pranje odjeće, masene koncentracije $\gamma = 5\text{g/dm}^3$ s otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Otopina je bila volumena $V = 25 \text{ cm}^3$, a volumen dodane vode iznosio je $V = 20 \text{ cm}^3$. Nakon toga titrirao se isti volumen deterdženta za pranje odjeće uz dodatak NaDDS-a, $V = 2 \text{ cm}^3$, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a volumen vode iznosio je $V = 18 \text{ cm}^3$. Rezultati su prikazani na slikama 9 i 10 pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja.



Slika 9. Titracijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine tekućeg deterdženta za pranje odjeće otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (● deterdžent, ● deterdžent + 2 cm³ NaDDS)



Slika 10. Derivacijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine tekućeg deterdženta za pranje odjeće otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (— deterdžent, — deterdžent + 2 cm^3 NaDDS)

4.3.1. IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONSKOG TENZIDA U TEKUĆEM DETERDŽENTU ZA PRANJE ODJEĆE

$$V_1 = 5 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 2,4825 \text{ cm}^3$$

$$c_2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$c_1 = ?$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = 1,9860 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Dobiveni utrošak za 2 cm^3 NaDDS dodano:

$$4,3886 \text{ cm}^3 - 2,4825 \text{ cm}^3 = 1,9061 \text{ cm}^3$$

Nađeno za dobiveni utrošak:

$$0,0019061 \text{ dm}^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 7,6244 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Iskorištenje:

$$\eta = \text{nađeno/dodano} \cdot 100\% = 7,6244 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 100\% = 95,31\%$$

% anionskih tenzida (AS) u tekućem deterdžentu za pranje odjeće:

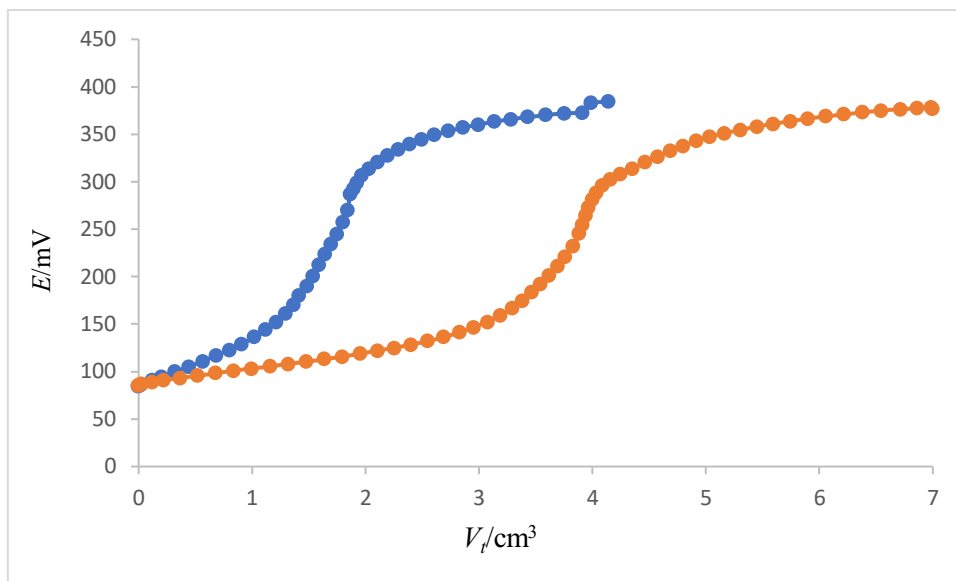
$$M(\text{NaDBS}) = 348,48 \text{ g/mol}$$

$$\gamma = c \cdot M = 1,9860 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \cdot 348,48 \text{ g/mol} = 0,6921 \text{ g/dm}^3$$

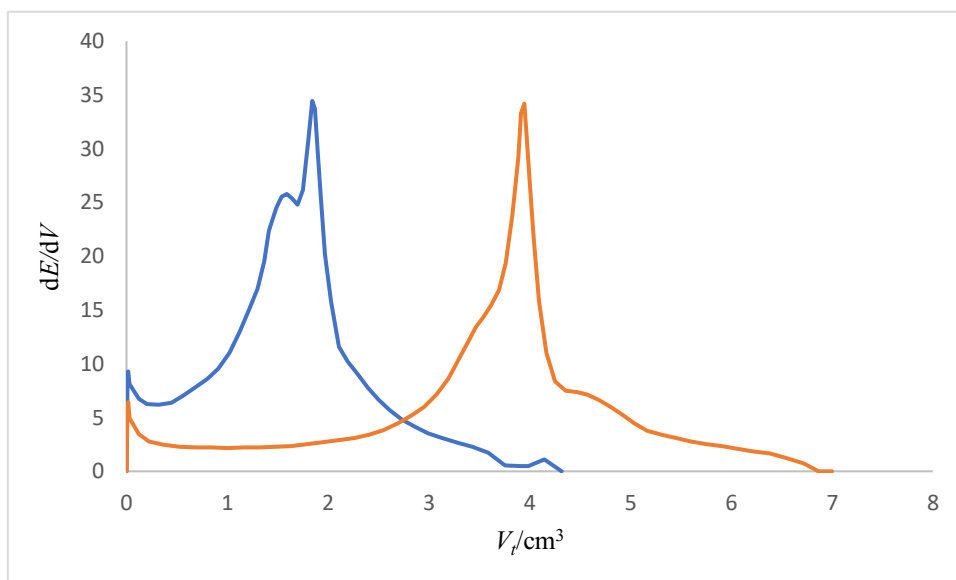
$$\% \text{AS} = \gamma_1 / \gamma_2 \cdot 100\% = 0,6921 \text{ g/dm}^3 / 5 \text{ g/dm}^3 \cdot 100\% = 13,84\%$$

4.4. TITRACIJA OTOPINE UNIVERZALNOG TEKUĆEG SREDSTVA ZA ČIŠĆENJE

Titriralo se 18 cm³ otopine univerzalnog tekućeg sredstva za čišćenje, masene koncentracije $\gamma = 10 \text{ g/dm}^3$ s otopinom CPC-a koncentracije $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Otopina je bila volumena $V = 25 \text{ cm}^3$, a volumen dodane vode iznosio je $V = 7 \text{ cm}^3$. Nakon toga titrirao se isti volumen univerzalnog tekućeg sredstva za čišćenje uz dodatak NaDDS-a, $V = 2 \text{ cm}^3$, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a volumen vode iznosio je $V = 5 \text{ cm}^3$. Rezultati su prikazani na slikama 11 i 12 pomoću titracijskih i derivacijskih krivulja.



Slika 11. Titracijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine univerzalnog tekućeg sredstva za čišćenje otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (● sredstvo za čišćenje, ● sredstvo za čišćenje + 2 cm^3 NaDDS)



Slika 12. Derivacijske krivulje dobivene pri potenciometrijskoj titraciji otopine univerzalnog tekućeg sredstva za čišćenje otopinom CPC-a ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i uz poznati dodatak NaDDS-a (— sredstvo za čišćenje, — sredstvo za čišćenje + 2 cm^3 NaDDS)

4.4.1. IZRAČUN KONCENTRACIJE ANIONSKOG TENZIDA U UNIVERZALNOM TEKUĆEM SREDSTVU ZA ČIŠĆENJE

$$V_1 = 18 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 2,0296 \text{ cm}^3$$

$$c_2 = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$c_1 = ?$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = 4,5102 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Dobiveni utrošak za 2 cm³ NaDDS dodano:

$$3,9350 \text{ cm}^3 - 2,0296 \text{ cm}^3 = 1,9054 \text{ cm}^3$$

Nađeno za dobiveni utrošak:

$$0,0019054 \text{ dm}^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 = 7,6216 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Iskorištenje:

$$\eta = \text{nađeno/dodano} \cdot 100\% = 7,6216 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 100\% = 95,27\%$$

% AS u univerzalnom tekućem sredstvu za čišćenje:

$$M(\text{NaDBS}) = 348,48 \text{ g/mol}$$

$$\gamma = c \cdot M = 4,5102 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \cdot 348,48 \text{ g/mol} = 0,1572 \text{ g/dm}^3$$

$$\% \text{AS} = \gamma_1 / \gamma_2 \cdot 100\% = 0,1572 \text{ g/dm}^3 / 10 \text{ g/dm}^3 \cdot 100\% = 1,57\%$$

4.5. USPOREDBA REZULTATA

Sve krivulje dobivene potenciometrijskim titracijama komercijalnih proizvoda uz korištenje MWCNT-TPB senzora i CPC-a kao titransa omogućuju pouzdanu lokaciju završne točke i egzaktnu kvantifikaciju anionskih tenzida.

Rezultati dobiveni tijekom istraživanja prikazani su u tablici 2. Iz podataka na temelju metode standardnog dodatka vidljivo je da je određivanje anionskih tenzida u komercijanim proizvodima MWCNT-TPB senzorom bilo pouzdano i točno.

Tablica 2. Prikaz rezultata

NaDDS				
Proizvod	AS nađeno (mol/dm ³)	NaDDS dodano (mol)	NaDDS nađeno (mol)	Iskorištenje (%)
Tekući deterdžent za pranje posuđa	$1,1245 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-6}$	99,13
Tekući deterdžent za pranje odjeće	$1,9860 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$7,62 \cdot 10^{-6}$	95,31
Univerzalno tekuće sredstvo za čišćenje	$4,1502 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$7,62 \cdot 10^{-6}$	95,27

U tablici 3 prikazana je usporedba rezultata određivanja anionskih tenzida u komercijalnim proizvodima potenciometrijskom titracijom uz korištenje MWCNT-TPB senzora s rezultatima dobivenim standardnom metodom titracije u dvije faze. Vidljivo je da značajne razlike između uspoređenih rezultata ima samo pri određivanju anionskih tenzida u univerzalnom tekućem sredstvu za čišćenje gdje je sadržaj tenzida nizak. S obzirom da je titracija u dvije faze subjektivna metoda, moguće je da u tom uzorku došlo do pogreške tijekom određivanja sadržaja anionskih tenzida s obzirom na njihovu malu koncentraciju.

Tablica 3. Usporedba rezultata

Proizvod	MWCNT-TPB senzor [%]	Standardna metoda [%]
Tekući deterdžent za pranje posuđa	7,84	8,76
Tekući deterdžent za pranje odjeće	13,84	15,05
Univerzalno tekuće sredstvo za čišćenje	1,57	0,85

5. ZAKLJUČAK

Pri potenciometrijskim titracijama, kao analit koristila su se tri različita komercijalna proizvoda s različitim udjelom anionskih tenzida. Titracija se vršila korištenjem MWCNT-TPB senzora kao detektora završne točke titracije, titransa CPC i uz standardni dodatak NaDDS za provjeru točnosti i preciznosti. Tijekom istraživanja određeno je da tekući deterdžent za pranje posuda sadrži 7,84% anionskih tenzida, tekući deterdžent za pranje odjeće 13,84%, a univerzalno tekuće sredstvo za čišćenje najmanje – 1,57%. Na temelju metode poznatog dodatka NaDDS može se zaključiti da rezultati dobiveni primjenom novog senzora, kao detektora završne točke, daju zadovoljavajuću točnost i preciznost. Rezultati su pokazali dobro slaganje sa standardnom metodom titracije u dvije faze osim za univerzalno tekuće sredstvo za čišćenje u kojem je sadržaj anionskih tenzida nizak, što je moglo utjecati na točnost određivanja.

6. LITERATURA

1. T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the Environment, Arh Hig Rada Toksikol **61** (2010) 95-110.
2. D. A. Skoog, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
3. <https://phique.com/surfactants-cocamidopropyl-betaine/> (24.09.2019.)
4. A. Tarbuk, T. Pušić, T. Dekanić, Postupci proizvodnje, uzorkovanja i analize deterdženata, Tekstil **62** (2013) (7-8) 319-328.
5. I. Johansson, P. Somasundaran, Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces, Elsevier Science, 2007.
6. <https://www.scbt.com/p/sodium-dodecylbenzenesulfonate-25155-30-0> (24.09.2019.)
7. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
https://www.fer.unizg.hr/download/repository/Ivan_Piljac_Senzori_fizikalnih_velicina_i_elektroanaliticke_metode.pdf (25.07.2019.)
8. <https://www.sielc.com/Compound-Cetylpyridine.html> (24.09.2019.)
9. <http://2016.igem.org/Team:Oxford/Chemicals> (24.09.2019.)
10. O. Galović, M. Samardžić, S. Petrušić, M. Sak-Bosnar, A New Sensing Material for the Potentiometric Determination of Anionic Surfactants in Commercial Products, Int. J. Electrochem. Sci. **9** (2014) 3802 – 3818.